

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-003215

(43)Date of publication of application : 09.01.1996

(51)Int.CI. C08F 4/658
C08F 10/00

(21)Application number : 07-096664

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 21.04.1995

(72)Inventor : IGAI SHIGERU
TAMURA MASANORI
IKEUCHI HIROMICHI
YAMASHITA JUN
SATO KATSUNORI

(30)Priority

Priority number : 06 85000 Priority date : 22.04.1994 Priority country : JP

(54) METHOD FOR POLYMERIZING ALPHA-OLEFIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable the production of an a-olefin polymer having high activity, stereoregularity, and melt flowability.

CONSTITUTION: An a-olefin is polymerized in the presence of a catalyst which comprises a solid catalyst component essentially contg. magnesium, titanium, a halogen, and an electron-donor, an organoaluminum compd., and an organosilicon compd. represented by the general formula: R1nSi(OR2)3-n, (NR3R4) [wherein R1 is a 1-24C aliph. hydrocarbon group or an arom. hydrocarbon group; R" is a 1-24C hydrocarbon group provided when R1 is arom., then R2 is not ethyl; R3 and R4 are each a 1-14C hydrocarbon group; and (n) is 0-2].

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.01.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-3215

(43)公開日 平成8年(1996)1月9日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 F 4/658
10/00

識別記号 MFG

府内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平7-96664
(22)出願日 平成7年(1995)4月21日
(31)優先権主張番号 特願平6-85000
(32)優先日 平6(1994)4月22日
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000000206
宇部興産株式会社
山口県宇部市西本町1丁目12番32号
(72)発明者 猪飼 滋
千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社千葉研究所内
(72)発明者 田村 雅範
千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社千葉研究所内
(72)発明者 池内 博通
千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社千葉研究所内

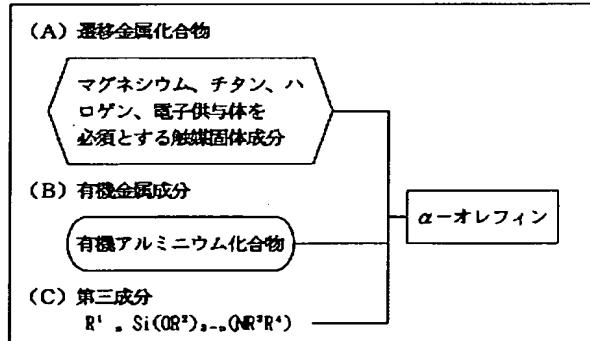
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 α -オレフィンの重合方法

(57)【要約】

【構成】 成分 [A] マグネシウム、チタン、ハロゲン元素、及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、成分 [B] 有機アルミニウム化合物成分、及び成分 [C] 一般式 $R^1_n Si(OR^2)_{3-n}(NR^3R^4)$ (I)
(式中、 R^1 は炭素数 1~24の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基を示し、 R^2 は炭素数 1~24の炭化水素基(但し、 R^1 が芳香族炭化水素基の場合は、 R^2 はエチル基を除く)を示し、 R^3 および R^4 は炭素数 1~24の炭化水素基を示し、 n は 0~2 である。) で表わされる有機ケイ素化合物とからなる触媒の存在下に、 α -オレフィンを重合することを特徴とする α -オレフィンの重合方法。

【効果】 活性が高く、ポリマーの立体規則性が高く、且つ溶融流動性が大きい α -オレフィン重合体を与えることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 成分〔A〕としてマグネシウム、チタン、ハロゲン元素、及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、成分〔B〕として有機アルミニウム化合物成分、及び成分〔C〕として一般式(I)



(式中、R¹は炭素数1~24の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基を示し、R²は炭素数1~24の炭化水素基(但し、R¹が芳香族炭化水素基の場合は、R²はエチル基を除く)を示し、R³およびR⁴は炭素数1~24の炭化水素基を示し、nは0~2である。)で表わされる有機ケイ素化合物とからなる触媒の存在下に、 α -オレフィンを重合することを特徴とする α -オレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高活性触媒を用いて α -オレフィンを重合し、立体規則性及び溶融流動性の高い α -オレフィン重合体を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及びその問題点】近年、 α -オレフィンを重合するために、マグネシウム、チタン、ハロゲン元素、及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、周期律表I~III族金属の有機金属化合物、及び第三成分としての電子供与体からなる高活性触媒系が、特開昭57-63310号公報、特開昭58-83016号公報、特開昭59-58010号公報、特開昭60-44507号公報などに数多く提案されている。さらに、特開昭58-83006号公報、特開昭63-258907号公報、特開平4-370103号公報などには、第三成分として特定のシリケートを用いることを特徴とする重合触媒が開示されている。一般に、 α -オレフィン重合体を製造する場合には、ポリマーの溶融流動性を向上させるために、水素などの連鎖移動剤を使用し、ポリマーのメルトフローレイト(M.F.R.)を高める方法がとられている。

【0003】しかし、上記の触媒系においては、通常、水素などの連鎖移動剤の使用量を増してポリマーの溶融流動性を向上させた場合、一般に、沸騰ヘプタン不溶分(H.I.)が大きく低下する。また、連鎖移動剤の水素使用量に対する生成ポリマーの溶融流動性の依存性が小さいため、溶融流動性を向上させるためには多量の水素を使用する必要がある。したがって、前記公報に記載されている各種の高活性触媒は、高活性でかつ重合体の立体規則性を向上させる優れた触媒であると言われているが、特に溶融流動性の高いポリマーを得る場合に、上記の欠点は大きな問題となり、その解決が望まれている。

【0004】

【発明の目的】本発明は、高活性触媒を用いて α -オレフィンを重合させて、立体規則性及び溶融流動性の高い α -オレフィン重合体を製造する方法を提供する。

【0005】

【問題点解決のための技術的手段】本発明は、成分〔A〕としてマグネシウム、チタン、ハロゲン元素、及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、成分〔B〕として有機アルミニウム化合物成分、及び成分〔C〕として一般式(I)



(式中、R¹は炭素数1~24の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基を示し、R²は炭素数1~24の炭化水素基(但し、R¹が芳香族炭化水素基の場合は、R²はエチル基を除く)を示し、R³およびR⁴は炭素数1~24の炭化水素基を示し、nは0~2である。)で表わされる有機ケイ素化合物とからなる触媒の存在下に、 α -オレフィンを重合することを特徴とする α -オレフィンの重合方法を提供する。

【0006】本発明においては、成分〔A〕としてマグネシウム、チタン、ハロゲン元素、及び電子供与体を必須とする触媒固体成分を使用する。この触媒固体成分の製造方法は特に限定されず、例えば、特開昭54-94590号公報、同56-55405号公報、同56-45909号公報、同56-16320号公報、同57-63310号公報、同57-115408号公報、同58-83006号公報、同58-83016号公報、同58-138707号公報、同59-149905号公報、同60-23404号公報、同60-32805号公報、同61-18330号公報、同61-55104号公報、特開平2-77413号公報、同2-117905号公報などに提案されている方法が採用できる。代表的な製造方法として、

(1) 塩化マグネシウムなどのマグネシウム化合物、電子供与体、及びTiCl₄などのハロゲン化チタン化合物を共粉砕する方法、(2)溶媒にマグネシウム化合物及び電子供与体を溶解し、この溶液にハロゲン化チタン化合物を添加して触媒固体を析出させる方法などが挙げられる。

【0007】成分〔A〕としては、特開昭60-152511号公報、同61-31402号公報、同62-81405号公報に記載の触媒固体成分が、本発明の効果を達成する上で特に好ましい。これら記載の製造方法によれば、式、AlX³で表されるハロゲン化アルミニウム(式中、X¹はハロゲンを示す。)と、式 R⁴_n Si(OR⁵)_{4-n}で表されるケイ素化合物(式中、R⁴およびR⁵は、それぞれ、炭素数1~8のアルキル基またはフェニル基を示し、nは0~3の整数である。)を反応させ、さらに式、R⁶MgX²で表されるマグネシウム化合物(式中、R⁶は炭素数1~8のアルキル基を示し、X²はハロゲン原子を示す。)を反応させて固体を析出させる。上記反応で使用することができるハロゲン化アルミニウムは、無水のハロゲン化アルミニウムが好ましいが、吸湿性により完全に無水のものを用いることが困難であり、少量の水分を含有するハロゲン化アルミニウムも用いることができる。ハロゲン化アルミニウムの具体例としては、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、三沃化アルミニウムを挙げることができ、特に三塩化アルミニウムが好ましい。

【0008】上記反応で使用されるケイ素化合物の具体

3

例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブロトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリブロトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリブロトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリメチルモノエトキシシラン、トリメチルモノブロトキシシランを挙げることができる。特に、メチルフェニルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランが好ましい。ハロゲン化アルミニウムとケイ素化合物の反応における化合物の使用量は、元素比 (Al/Si) で通常 0.4~1.5、好ましくは 0.7~1.3 の範囲であり、反応するに際しヘキサン、トルエンなどの不活性溶媒を使用することが好ましい。反応温度は通常 10~100℃、好ましくは 20~80℃ であり、反応時間は通常 0.2~5 時間、好ましくは 0.5~3 時間である。

【0009】上記反応で使用されるマグネシウム化合物の具体例としては、エチルマグネシウムクロライド、プロピルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライド、ヘキシルマグネシウムクロライド、オクチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムプロマイド、プロピルマグネシウムプロマイド、ブチルマグネシウムプロマイド、エチルマグネシウムアイオダイドが挙げられる。マグネシウム化合物の溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジイソアミルエーテル等の脂肪族エーテル、テトラヒドロフランなどの脂肪族環状エーテルを使用することができる。

【0010】マグネシウム化合物の使用量は、前記ハロゲン化アルミニウムとケイ素化合物の反応生成物の調製に使用されたハロゲン化アルミニウムに対する元素比 (Mg/Al) で通常 0.5~3、好ましくは 1.5~2.3 の範囲である。反応温度は通常 -50~100℃、好ましくは -20~50℃、反応時間は通常 0.2~5 時間、好ましくは 0.5~3 時間である。

【0011】ハロゲン化アルミニウムとケイ素化合物との反応、続いてグリニヤール化合物との反応において得られた白色系の固体を、電子供与体及びハロゲン化チタン化合物と接触処理する。接触処理の方法としては、(1) 固体をハロゲン化チタン化合物で処理した後、電子供与体で処理し、さらに再度ハロゲン化チタン化合物で処理する方法、および、(2) 固体をハロゲン化チタン化合物と電子供与体の共存下で処理した後、ハロゲン化チタン化合物で処理する方法、などの従来良く知られた方法が採用できる。例えば上記固体を不活性溶媒中に分散させ、これに電子供与体または/及びハロゲン化チタン化合物を溶解する、あるいは不活性溶媒を使用せずに電子供与体または/及び液状ハロゲン化チタン化合物の中

に固体を分散させる。この場合、固体と電子供与体または/及びハロゲン化チタン化合物との接触処理を攪拌下、温度は通常 50~150℃、接触時間は特に制限はないが通常 0.2~5 時間で行うことができる。また、この接触処理を複数回行うこともできる。

【0012】接触処理に使用できるハロゲン化チタン化合物としては、式 $Ti(OR)_p X^{3+}_p$ (p は 0~3 の整数であり、 X^3 はハロゲン原子を示す。) で示される。具体例としては、テトラクロロチタン、テトラブロモチタン、トリクロロモノブロトキシチタン、トリブロモモノエトキシチタン、トリクロロモノイソブロポキシチタン、ジクロロジエトキシチタン、ジクロロジブロトキシチタン、モノクロロトリエトキシチタン、モノクロロトリブロトキシチタンを挙げることができる。特に、テトラクロロチタン、トリクロロモノブロトキシチタンが好ましい。

【0013】上記の接触処理で使用する電子供与体としては、好ましくは芳香族エステル、特に、オルトフタル酸ジエステルが好ましい。ジエステルの具体例としては、オルトフタル酸ジエチル、オルトフタル酸ジイソブチル、オルトフタル酸ジペンチル、オルトフタル酸ジヘキシル、オルトフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、オルトフタル酸ジ-n-ヘプチルが挙げられる。上記の接触処理の後に、一般には処理固体を処理混合物から分離し、不活性溶剤で充分洗浄して得られる固体を、本発明の触媒固体成分 [A] として α -オレフィンの重合触媒として使用することができる。

【0014】本発明の成分 [B] としての有機アルミニウム化合物としては、アルキルアルミニウム、ハロゲノアルキルアルミニウムなどが使用できるが、アルキルアルミニウムが好ましい。特に好ましいのはトリアルキルアルミニウムであり、具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどが挙げられる。前記有機アルミニウム化合物類はいずれも混合物としても使用することができる。また、アルキルアルミニウムと水との反応によって得られるポリアルミノキサンも同様に使用することができる。 α -オレフィンの重合触媒として有機アルミニウム化合物の使用量は、触媒固体成分 [A] のチタンに対する元素比 (Al/Ti) で、0.1~500、好ましくは 0.5~150 である。

【0015】本発明の成分 [C] としては、一般式 (I)
 $R_1^n Si(OR_2^2)_{3-n} (NR_3^3 R_4^4)$ (I)

(式中、 R_1^n は炭素数 1~24 の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基を示し、 R_2^2 は炭素数 1~24 の炭化水素基 (但し、 R_1^n が芳香族炭化水素基の場合は、 R_2^2 はエチル基を除く) を示し、 R_3^3 および R_4^4 は炭素数 1~24 の炭化水素基を示し、n は 0~2 である。) で表わされる有機ケイ素化合物成分が使用される。

【0016】 R_1^n として好ましい炭化水素基は、炭素数 1

～10の不飽和脂肪族炭化水素基、飽和脂肪族炭化水素基、または、芳香族炭化水素基である。特に好ましくは炭素数1～8の不飽和脂肪族炭化水素基、飽和脂肪族炭化水素基、または、芳香族炭化水素基である。具体例としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、n-ペンチル、n-アミル、n-ヘキシル、イソアミル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル、オクチル基などが挙げられる。

【0017】R²として好ましい炭化水素基は、炭素数1～10の不飽和あるいは飽和脂肪族炭化水素基である。特に好ましくは炭素数1～8の不飽和あるいは飽和脂肪族炭化水素基である。具体例としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、n-ペンチル、n-アミル、n-ヘキシル、イソアミル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル、オクチル基などが挙げられる。但し、上記のR¹がフェニル基などの芳香族炭化水素基である場合は、R²がエチル基である有機ケイ素化合物、すなわち、フェニルジエチルアミノジメトキシシランは好ましくない。R¹がフェニル基などの芳香族炭化水素基である場合は、R²がメチル基である有機ケイ素化合物、すなわち、フェニルジエチルアミノジメトキシシランが特に好適に用いられる。

【0018】R³、およびR⁴として好ましい炭化水素基は、炭素数1～10の不飽和あるいは飽和脂肪族炭化水素基である。特に好ましくは炭素数1～8の不飽和あるいは飽和脂肪族炭化水素基である。具体例としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、n-ペンチル、n-アミル、n-ヘキシル、イソアミル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル、オクチル基などが挙げられる。

【0019】一般式(I)中、nが1である R¹Si(OR²)₂(NR³R⁴)で表されるジアルコキシシラン化合物、またはnが0である Si(OR²)₃(NR³R⁴)で表されるトリアルコキシシラン化合物が好適に用いられる。

【0020】好ましい成分[C]の化合物としては、R³およびR⁴がエチル基であるジエチルアミノ基を含有する化合物、より好ましくはR²がメチル基であるジエチルアミノ基を含有ジメトキシシラン化合物類が挙げられる。

【0021】また、R¹、R³、およびR⁴の関係において、R¹が炭素数が小さく、分岐がない炭化水素基の場合には、少なくともR³、R⁴の一方は分岐を有する炭化水素基である有機ケイ素化合物が好適に用いられる。分岐を有する炭化水素基含有アミノジメトキシシラン類、フェニル基含有アミノジメトキシシラン類、分岐を有する炭化水素基含有アミノトリメトキシシラン類、フェニル基含有アミノトリメトキシシラン類、分岐を有する炭化水素基およびフェニル基含有アミノジメトキシシラン類などが挙げられる。

【0022】ジエチルアミノ基を含有ジメトキシシラン化合物類の具体的な化合物としては、メチル(ジエチルア

ミノ)ジメトキシシラン、エチル(ジエチルアミノ)ジメトキシシラン、イソプロピル(ジエチルアミノ)ジメトキシシラン、n-プロピル(ジエチルアミノ)ジメトキシシラン、ビニル(ジエチルアミノ)ジメトキシシラン、フェニル(ジエチルアミノ)ジメトキシシラン、シクロヘキシル(ジエチルアミノ)ジメトキシシランなどが挙げられる。

【0023】分岐を有する炭化水素基含有アミノジメトキシシラン類の具体的な化合物としては、メチル(イソプロピルメチルアミノ)ジメトキシシラン、メチル(イソプロピルエチルアミノ)ジメトキシシラン、メチル(ジイソプロピルアミノ)ジメトキシシラン、エチル(イソプロピルメチルアミノ)ジメトキシシラン、エチル(イソプロピルエチルアミノ)ジメトキシシラン、エチル(ジイソプロピルアミノ)ジメトキシシラン、プロピル(イソプロピルメチルアミノ)ジメトキシシラン、プロピル(イソプロピルエチルアミノ)ジメトキシシラン、プロピル(ジイソプロピルアミノ)ジメトキシシランなどのイソプロピルアミノシラン、メチル(イソブチルメチルアミノ)ジメトキシシラン、メチル(イソブチルエチルアミノ)ジメトキシシラン、メチル(ジイソブチルアミノ)ジメトキシシラン、エチル(イソブチルメチルアミノ)ジメトキシシラン、エチル(ジイソブチルアミノ)ジメトキシシラン、プロピル(イソブチルエチルアミノ)ジメトキシシラン、プロピル(ジイソブチルアミノ)ジメトキシシランなどのイソブチルアミノシラン、メチル(t-ブチルメチルアミノ)ジメトキシシラン、メチル(t-ブチルエチルアミノ)ジメトキシシラン、メチル(ジt-ブチルアミノ)ジメトキシシラン、エチル(t-ブチルメチルアミノ)ジメトキシシラン、エチル(t-ブチルエチルアミノ)ジメトキシシラン、エチル(ジt-ブチルアミノ)ジメトキシシラン、プロピル(t-ブチルメチルアミノ)ジメトキシシラン、プロピル(t-ブチルエチルアミノ)ジメトキシシラン、プロピル(ジt-ブチルアミノ)ジメトキシシランなどのt-ブチルアミノシランなどが挙げられる。

【0024】フェニル基含有アミノジメトキシシラン類の具体的な化合物としては、メチル(フェニルメチルアミノ)ジメトキシシラン、メチル(フェニルエチルアミノ)ジメトキシシラン、メチル(フェニルプロピルアミノ)ジメトキシシラン、プロピル(フェニルメチルアミノ)ジメトキシシラン、プロピル(フェニルエチルアミノ)ジメトキシシラン、プロピル(フェニルプロピルアミノ)ジメトキシシラン、プロピル(フェニルブチルアミノ)ジメトキシシラン、エチル(ジフェニルアミノ)ジメトキシシラン、メチル(フェニルブチルアミノ)ジメトキシシラン、メチル(フェニルメチルアミノ)ジメトキシシラン、エチル(フェニルエチルアミ

ノ) ジメトキシシラン、エチル (フェニルプロピルアミノ) ジメトキシシラン、プロピル (ジフェニルアミノ) ジメトキシシランなどが挙げられる。

【0025】分岐を有する炭化水素基およびフェニル基含有アミノジメトキシシラン類の具体的な化合物としては、メチル (フェニルイソプロピルアミノ) ジメトキシシラン、メチル (フェニルイソブチルアミノ) ジメトキシシラン、メチル (フェニルt-ブチルアミノ) ジメトキシシラン、エチル (フェニルイソプロピルアミノ) ジメトキシシラン、エチル (フェニルブチルアミノ) ジメトキシシラン、エチル (フェニルイソブチルアミノ) ジメトキシシラン、エチル (フェニルt-ブチルアミノ) ジメトキシシラン、エチル (フェニルイソブチルアミノ) ジメトキシシラン、プロピル (フェニルイソプロピルアミノ) ジメトキシシラン、プロピル (フェニルイソブチルアミノ) ジメトキシシラン、プロピル (フェニルt-ブチルアミノ) ジメトキシシランなどが挙げられる。

【0026】また、上記のジメトキシシラン化合物以外にトリメトキシシラン類、例えば、(イソプロピルメチルアミノ) トリメトキシシラン、(イソプロピルエチルアミノ) トリメトキシシラン、(イソブチルメチルアミノ) トリメトキシシラン、(イソブチルエチルアミノ) トリメトキシシラン、(t-ブチルメチルアミノ) トリメトキシシラン、(t-ブチルエチルアミノ) トリメトキシシラン、(フェニルメチルアミノ) トリメトキシシラン、(フェニルエチルアミノ) トリメトキシシラン、(フェニルイソプロピルアミノ) トリメトキシシラン、(フェニルブチルアミノ) トリメトキシシラン、(フェニルt-ブチルアミノ) トリメトキシシラン、(ジイソプロピルアミノ) トリメトキシシラン、(ジイソブチルアミノ) トリメトキシシラン、(ジt-ブチルアミノ) トリメトキシシランなどが挙げられる。

【0027】また、上記一般式(I) の R^1 が分岐を有する炭化水素基であるアミノシラン類、例えば、イソプロピル (ジメチルアミノ) ジメトキシシラン、イソプロピル (メチルエチルアミノ) ジメトキシシラン、イソプロピル (メチルプロピルアミノ) ジメトキシシラン、イソプロピル (ジエチルアミノ) ジメトキシシラン、イソプロピル (ジプロピルアミノ) ジメトキシシラン、イソブチル (プロピルエチルアミノ) ジメトキシシラン、イソブチル (ジメチルアミノ) ジメトキシシラン、イソブチル (メチルエチルアミノ) ジメトキシシラン、イソブチル (ジエチルアミノ) ジメトキシシラン、イソブチル (ジプロピルアミノ) ジメトキシシラン、t-ブチル (ジメチルアミノ) ジメトキシシラン、t-ブチル (メチルエチルアミノ) ジメトキシシラン、t-ブチル (ジエチルアミノ) ジメトキシシラン、シクロペンチル (ジメチルアミノ) ジメトキシシラン、シクロペンチル (メチルエチルアミノ) ジメトキシシラン、シクロペンチル (ジエチルアミノ) ジメトキシシラン、シクロペンチル (ジプロピルアミノ) ジメトキシシラン、シクロペンチル (ジブチルアミノ) ジメトキシシラン、シクロヘキシル (ジメチルアミノ) ジメトキシシラン、シクロヘキシル (メチルエチルアミノ) ジメトキシシラン、シクロヘキシル (ジエチルアミノ) ジメトキシシラン、シクロヘキシル (ジブチルアミノ) ジメトキシシランなどを挙げられる。

【0028】また、上記一般式(I) の n が 2 であるジアルキル (ジアルキルアミノ) アルコキシシラン化合物としては、例えば、ジイソプロピル (ジエチルアミノ) メトキシシランなどが挙げられる。

【0029】上記の有機ケイ素化合物の中でも、下記の化合物が好適に用いることができる。メチルジエチルアミノジメトキシシラン、エチルジエチルアミノジメトキシシラン、n-ブロピルジエチルアミノジメトキシシラン、イソブロピルジエチルアミノジメトキシシラン、n-ブチルジエチルアミノジメトキシシラン、イソブチルジエチルアミノジメトキシシラン、ter-ブチルジエチルアミノジメトキシシラン、ビニルジエチルアミノジメトキシシラン、シクロヘキシルジエチルアミノジメトキシシラン、シクロペンチルジエチルアミノジメトキシシランなどが好適に用いられる。

【0030】また、メチルジイソプロピルアミノジメトキシシラン、エチルジイソプロピルアミノジメトキシシランなどが好適に用いられる。

【0031】また、フェニルジエチルアミノジメトキシシランが好適に用いられる。

【0032】上記の有機ケイ素化合物は、例えば、テトラアルコキシシランとグリヤール化合物との反応により調製することができる。

【0033】成分 [C] の使用量は、成分 [B] のアルミニウムに対する成分 [C] のシランの元素比(Si/Al) で0.01~1が好ましく、特に0.05~0.33が好ましい。

【0034】本発明においては、水素などの連鎖移動剤を使用することができる。所望の立体規則性(H.I) 及び溶融流動性(M.F.R.)を有する α -オレフィン重合体を製造するための水素の使用量は、重合方法及び重合条件によって、適宜決定することができるが、通常、水素分圧0.05~1.0の範囲である。

【0035】本発明において、 α -オレフィン重合時、各触媒成分の接触順序として特に制限はないが、成分 [C] の有機ケイ素化合物と成分 [A] の触媒固体だけが直接接触することはあまり好ましくない。

【0036】本発明で用いられる α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチルペンタ-1、1-オクテンなどが挙げられる。本発明においては、上記 α -オレフィンの単独または共重合を行うことができ、さらに上記 α -オレフィンとエチレンとの共重合を行うことができる。また、本発明においては、プロ

ノ) ジメトキシシラン、シクロペンチル (ジプロピルアミノ) ジメトキシシラン、シクロヘキシル (ジメチルアミノ) ジメトキシシラン、シクロヘキシル (メチルエチルアミノ) ジメトキシシラン、シクロヘキシル (ジエチルアミノ) ジメトキシシラン、シクロヘキシル (ジブチルアミノ) ジメトキシシランなどを挙げられる。

【0028】また、上記一般式(I) の n が 2 であるジアルキル (ジアルキルアミノ) アルコキシシラン化合物としては、例えば、ジイソプロピル (ジエチルアミノ) メトキシシランなどが挙げられる。

【0029】上記の有機ケイ素化合物の中でも、下記の化合物が好適に用いることができる。メチルジエチルアミノジメトキシシラン、エチルジエチルアミノジメトキシシラン、n-ブロピルジエチルアミノジメトキシシラン、イソブロピルジエチルアミノジメトキシシラン、n-ブチルジエチルアミノジメトキシシラン、イソブチルジエチルアミノジメトキシシラン、ter-ブチルジエチルアミノジメトキシシラン、ビニルジエチルアミノジメトキシシラン、シクロヘキシルジエチルアミノジメトキシシラン、シクロペンチルジエチルアミノジメトキシシランなどが好適に用いられる。

【0030】また、メチルジイソプロピルアミノジメトキシシラン、エチルジイソプロピルアミノジメトキシシランなどが好適に用いられる。

【0031】また、フェニルジエチルアミノジメトキシシランが好適に用いられる。

【0032】上記の有機ケイ素化合物は、例えば、テトラアルコキシシランとグリヤール化合物との反応により調製することができる。

【0033】成分 [C] の使用量は、成分 [B] のアルミニウムに対する成分 [C] のシランの元素比(Si/Al) で0.01~1が好ましく、特に0.05~0.33が好ましい。

【0034】本発明においては、水素などの連鎖移動剤を使用することができる。所望の立体規則性(H.I) 及び溶融流動性(M.F.R.)を有する α -オレフィン重合体を製造するための水素の使用量は、重合方法及び重合条件によって、適宜決定することができるが、通常、水素分圧0.05~1.0の範囲である。

【0035】本発明において、 α -オレフィン重合時、各触媒成分の接触順序として特に制限はないが、成分 [C] の有機ケイ素化合物と成分 [A] の触媒固体だけが直接接触することはあまり好ましくない。

【0036】本発明で用いられる α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチルペンタ-1、1-オクテンなどが挙げられる。本発明においては、上記 α -オレフィンの単独または共重合を行うことができ、さらに上記 α -オレフィンとエチレンとの共重合を行うことができる。また、本発明においては、プロ

ピレンを単独重合させ、ついでエチレン又はエチレンとプロピレンとの混合物を上記単独重合体の存在下に共重合させて、プロピレンのブロック共重合体を製造することができる。

【0037】本発明における重合法としては、ヘキサン、ヘプタン等の無極性溶媒を使用するスラリー重合法、モノマーを気体状態で触媒と接触させる気相重合法、あるいは液体状態のモノマーを溶媒としてその中で重合させるバルク重合法等が採用できる。重合圧力は1~200kg/cm²、好ましくは10~80kg/cm²、重合温度は通常10~100°C、好ましくは30~90°C、重合時間は通常0.1~10時間、好ましくは0.5~7時間の範囲である。

【0038】また、本発明では、オレフィンを前記の各種重合方法に従って予備重合してから、本重合を行うことが好ましい。予備重合は、本重合を行う前に、予め触媒固体成分【A】を、有機アルミニウム化合物成分

【B】及び有機ケイ素化合物成分【C】と接触処理し、固体の洗浄によって接触処理固体を調製することができる。さらに、触媒固体成分【A】又は前記の接触処理固体を用いて、有機アルミニウム化合物成分【B】及び有機ケイ素化合物成分【C】の存在下、限定された量のα-オレフィンを予備重合することもできる。接触処理固体を用いる場合は、予備重合において有機ケイ素化合物成分【C】を省くことができる。これらの接触処理固体、予備重合固体、あるいは予備重合の後に固体を洗浄したものを本重合に用いることによって、触媒固体当たりの重合活性及びポリマーの立体規則性を向上させることができる。

【0039】本発明においては、前記の接触処理固体あるいは予備重合固体を、本重合における触媒固体成分として用いる場合は、本重合において有機ケイ素化合物成分【C】を省くことができる。

【0040】本発明の接触処理としては、成分【A】、成分【B】及び成分【C】を混合し、通常、0~100°C、0.1~10時間反応する。各成分の混合順序は、特に限定されないが、通常、成分【A】、成分【B】、成分【C】の順が好ましい。接触処理した後に、不活性炭化水素溶媒で固体を洗浄、口過、分離して、予備重合あるいは本重合で触媒固体成分として用いる。

【0041】本発明における予備重合は、気相法、スラリー法、塊状法などで行うことができる。予備重合において得られた固体は分離してから本重合に用いる、あるいは、分離せずに本重合を続けて行うことができる。

【0042】予備重合時間は通常0.1~10時間であり、触媒固体成分1g当たり0.1~100gの予備重合体が生成するまで予備重合を続けることが好ましい。触媒固体成分1g当たり0.1g未満であると本重合活性が充分でなく触媒残渣が多くなり、α-オレフィン重合体の立体規則性も充分でない。また、100gを越えると、α-オレフィン重合体の結晶性が低下する傾向がある。予備重合温度は、

0~100°C、好ましくは10~90°Cで各触媒成分の存在下に行う。50°Cを越えるような高い温度で予備重合を行う場合は、α-オレフィン濃度を小さくするか、重合時間を短くすることが好ましい。そうでないと触媒固体成分1g当たり0.1~100gの予備重合体の生成を制御することが困難であり、また、本重合で得られるα-オレフィン重合体の結晶性が低下する。

【0043】予備重合での有機アルミニウム成分の使用量は、通常、触媒固体成分のチタン原子に対してAl/Tiモル比が0.5~1000、好ましくは1~100である。シリケート化合物の使用量は、通常有機アルミニウム化合物成分のアルミニウム原子に対してSi/Alモル比が0.01~1、好ましくは0.1~0.5である。また予備重合に、必要に応じて水素を共存させることができる。

【0044】

【発明の効果】本発明における触媒を用いてα-オレフィンを製造した場合に、活性が高く、ポリマーの立体規則性が高く、且つ溶融流動性が大きいα-オレフィン重合体を与えることができる。

【0045】【実施例】以下に本発明の実施例を説明する。実施例において、「重合活性」とは、触媒固体成分1g当たりの生成ポリマーの収量(g)である。重合体の立体規則性(H.I.)は、熱ヘプタンで20時間抽出した重合体残部の割合(%)を示す。

【0046】重合体の溶融流動性(M.F.R.)はASTM D-1238に従って測定した230°C、2.16kgの荷重下、10分間の溶融重合体の重量(g)を表す。

【0047】分子量分布は、ポリスチレンを標準物質として用いたGPC(ウォーターズ社製150CV型、o-ジクロロベンゼン溶媒、カラムSHODEX、温度145°C、濃度0.05wt%)から求めた重量平均分子量M_w及び数平均分子量M_nの比M_w/M_nによって評価した。

【0048】融点(T_m)、結晶化温度(T_c)及び結晶融解熱(ΔH)はDSC(セイコー電子工業製ASC-5200)により測定した。測定条件として、室温から230°Cまで10°C/分の速度で昇温し、そのまま5分間保持し、結晶化温度は230°Cから40°Cまで5°C/分の速度での降温によって求めた。さらに融点と結晶融解熱は40°Cから230°Cまで10°C/分の速度での昇温によって求めた。

【0049】アイソペンタド分率(mmm)は、Macromolecules 8, 687(1975)に基づいて帰属した¹³C-NMRスペクトルから算出した。¹³C-NMRスペクトルは、日本電子製EX-400の装置を用い、TMSを基準とし、温度130°C、o-ジクロロベンゼン溶媒で測定した。

【0050】参考例

有機ケイ素化合物の合成例(イソプロピルジエチルアミノジメトキシシラン)

滴下ロートを備えたガラスフィルター付きフラスコ(容量400mL)内にスターラーピースを入れ、真空ポンプを用いて、フラスコ内を窒素置換した後、テトラメトキシ

11

シラン 17.7mL (0.12mol) とイソプロピルエーテル 60mL を入れた。滴下ロートには 2mol/L のイソプロピルマグネシウムプロミドジエチルエーテル溶液を 60mL を入れ、氷冷下でフラスコ内にゆっくりと滴下した後、室温にて12時間攪拌を行った。目的物が充分に生成しているのを確認した後、ガラスフィルターで沈澱物を濾過した。濾液中のイソプロピルエーテルを留去し、生成物の1次蒸留及び2次蒸留を行い、イソプロピルトリメトキシシランを得た。

【0051】次に、滴下ロートを備えたガラスフィルター付きフラスコ (容量 400mL) 内にスターラーピースを入れ、真空ポンプを用いて、フラスコ内を窒素置換した後、ジエチルアミン 5.2mL (0.05mol) と蒸留・脱水n-ヘプタン 25mL を入れた。滴下ロートには 1.66mol/L のブチルリチウムヘキサン溶液 30.1mL または 2mol/L のエチルマグネシウムクロリドジエチルエーテル溶液 25mL を入れ、氷冷下で、先に合成したイソプロピルトリメトキシシラン 8.78g (0.05mol) をフラスコ内にゆっくりと滴下した後、室温にて12時間攪拌を行った。目的物が充分に生成しているのを確認した後に、ガラスフィルターで沈澱物を濾過した。濾液中のn-ヘプタンを留去し、生成物の1次蒸留及び2次蒸留を行って、目的物であるイソプロピルジエチルアミノジメトキシシランを得た。この化合物の沸点は 61.5 °C / 12mmHg であった。

【0052】実施例 1～3

(1) 触媒固体成分 [A] の調製

無水塩化アルミニウム 15ミリモルをトルエン 40mL に添加し、次いで、メチルトリエトキシシラン 15ミリモルを攪拌下に滴下し、滴下終了後 25°C で 1時間反応させた。反応生成物を -5°C に冷却した後、攪拌下にブチルマグネシウムクロライド 30ミリモルを含むジイソプロピルエーテル 18mL を30分間で反応生成物に滴下し、反応溶液の温度を -5～0°C の範囲内に保った。滴下終了後徐々に昇温し、30°C で 1時間反応を続けた。析出した固体を濾別し、トルエン及びn-ヘプタンで洗浄した。次に、得られた固体 4.9g をトルエン 30mL に懸濁させ、この懸濁液に四塩化チタン 150ミリモル、フタル酸ジ-n-ヘプチル 3.3ミリモルを添加し、攪拌下に 90°C で 1時間反応させた。同温度で固体を濾別し、トルエン、次いでn-ヘプタンで洗浄した。さらに、再度固体をトルエン 30mL に懸濁させ、四塩化チタン 150ミリモルを添加し、攪拌下に 90°C で 1時間反応させた。同温度で固体を濾別し、固体をトルエン次いでn-ヘプタンで洗浄した。得られた触媒固体成分中のチタン含有量は 3.55重量% であった。この固体をヘプタン 80mL に懸濁し触媒固体成分のヘプタンスラリーを調製した。

【0053】(2) プロピレンの重合

攪拌機付の内容積 2L のオートクレーブ内に触媒固体成分のヘプタンスラリー (触媒固体成分として 7.9mg) を封入した硝子アンプルを取りつけた後、オートクレーブ

12

内を窒素で置換した。次に、トリエチルアルミニウム 2.1ミリモル含有するn-ヘプタン溶液 2.1mL をオートクレーブに仕込んだ。さらに、第三成分として表1に記載のシラン化合物 0.35ミリモル含有するn-ヘプタン溶液 1.74mL を仕込んだ。続いて、1.0kg/cm² G の水素を導入後、液体プロピレン 1200mL 導入してオートクレーブを振とうした。オートクレーブを 10°C に冷却し、攪拌開始とともに触媒固体成分の入った硝子アンプルを破碎し、10分間予備重合した。引き続きオートクレーブ内を 70°C に昇温し、70°C で 1時間重合を行った。重合終了後、未反応プロピレンガスを放出し、重合体を 50°C で 20時間減圧乾燥して、白色の粉末状ポリプロピレンを得た。重合活性および重合体の特性についての測定結果を表6及び表11に示す。

【0054】実施例 4～7

実施例1において、第三成分として表2に記載のシラン化合物を用い、および表7に記載の水素圧で行った以外は同様にしてプロピレンの重合を行った。結果を表7及び表12に示す。

【0055】実施例 8～11

実施例1において、第三成分として表3に記載のシラン化合物を用いた以外は同様にしてプロピレンの重合を行った。結果を表8及び表13に示す。

【0056】実施例 12～17

実施例1において、第三成分として表4に記載のシラン化合物を用い、および表9に記載の水素圧で行った以外は同様にしてプロピレンの重合を行った。結果を表9及び表14に示す。

【0057】比較例 1

実施例1において、第三成分としてフェニル (ジエチルアミノ) ジエトキシシランを用いた以外は同様にしてプロピレンの重合を行った。結果を表10及び表15に示す。

【0058】実施例 18～19

実施例1において、第三成分として表16に記載のシラン化合物を用い、および 1.0kg/cm² の水素圧で行った以外は同様にしてプロピレンの重合を行った。結果を表17に示す。

【0059】

【表1】

13

【表1】

実施例	(C) 成分	
	化合物名	構造式
1	メチル ジエチルアミノ ジメトキシシラン	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \backslash \quad / \\ \text{N} \quad \text{CH}_3 \\ \backslash \quad / \\ \text{Si} \\ \backslash \quad / \\ \text{OCH}_3 \quad \text{OCH}_3 \end{array} $
2	エチル ジエチルアミノ ジメトキシシラン	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \backslash \quad / \\ \text{N} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \backslash \quad / \\ \text{Si} \\ \backslash \quad / \\ \text{OCH}_3 \quad \text{OCH}_3 \end{array} $
3	n-ブロピル ジエチルアミノ ジメトキシシラン	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \backslash \quad / \\ \text{N} \quad n\text{-C}_3\text{H}_7 \\ \backslash \quad / \\ \text{Si} \\ \backslash \quad / \\ \text{OCH}_3 \quad \text{OCH}_3 \end{array} $

【0060】

【表2】

14

【表2】

実施例	(C) 成分	
	化合物名	構造式
4～5	イソブロピル ジエチルアミノ ジメトキシシラン	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \backslash \quad / \\ \text{N} \quad \text{iso-C}_3\text{H}_7 \\ \backslash \quad / \\ \text{Si} \\ \backslash \quad / \\ \text{OCH}_3 \quad \text{OCH}_3 \end{array} $
6	n-ブチル ジエチルアミノ ジメトキシシラン	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \backslash \quad / \\ \text{N} \quad n\text{-C}_4\text{H}_9 \\ \backslash \quad / \\ \text{Si} \\ \backslash \quad / \\ \text{OCH}_3 \quad \text{OCH}_3 \end{array} $
7	イソブチル ジエチルアミノ ジメトキシシラン	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \backslash \quad / \\ \text{N} \quad \text{iso-C}_4\text{H}_9 \\ \backslash \quad / \\ \text{Si} \\ \backslash \quad / \\ \text{OCH}_3 \quad \text{OCH}_3 \end{array} $

【0061】

【表3】

15
【表3】

実施例	(C) 成分	
	化合物名	構造式
8~9	ter-ブチル ジエチルアミノ ジメトキシラン	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \backslash \quad / \\ \text{N} \quad \text{ter-C}_4\text{H}_9 \\ \backslash \quad / \\ \text{Si} \\ \backslash \quad / \\ \text{OCH}_3 \quad \text{OCH}_3 \end{array} $
10	ビニル ジエチルアミノ ジメトキシラン	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \backslash \quad / \\ \text{N} \quad \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \backslash \quad / \\ \text{Si} \\ \backslash \quad / \\ \text{OCH}_3 \quad \text{OCH}_3 \end{array} $
11	フェニル ジエチルアミノ ジメトキシラン	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \backslash \quad / \\ \text{N} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \backslash \quad / \\ \text{Si} \\ \backslash \quad / \\ \text{OCH}_3 \quad \text{OCH}_3 \end{array} $

【0062】

16
【表4】

17
【表4】

実施例	(C) 成分	
	化合物名	構造式
12	シクロヘキシル ジエチルアミノ ジメトキシシラン	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{Si} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OCH}_3 \quad \text{OCH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $
13~14	シクロペンチル ジエチルアミノ ジメトキシシラン	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{Si} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OCH}_3 \quad \text{OCH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_5\text{H}_9 \end{array} $
15~17	メチル ジn-プロピルアミ ジメトキシシラン	$ \begin{array}{c} \text{n-C}_3\text{H}_7 \quad \text{n-C}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OCH}_3 \quad \text{OCH}_3 \end{array} $

【0063】

【表5】
【表5】

比較例	(C) 成分	
	化合物名	構造式
1	フェニル ジエチルアミノ ジエトキシシラン	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{Si} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $

【0064】

【表6】

【表6】

実施例	水素圧 Kg/cm ²	重合活性		MFR g/g-cat.h	H.I g/10min	%
		g/g-cat.h	g/10min			
1	2	29100	37.5	96.8		
2	2	35800	49.8	96.6		
3	2	30300	41.5	96.1		

【0065】
40
【表7】

【表7】

実施例	水素圧 Kg/cm ²	重合活性 g/g-cat.h	MFR g/10min	H. I %
4	2	41400	28.4	96.6
5	4	38600	117	94.9
6	2	35500	60.3	95.4
7	2	35300	58.5	95.7

【0066】

【表8】

【表8】

実施例	水素圧 Kg/cm ²	重合活性 g/g-cat.h	MFR g/10min	H. I %
8	2	40500	39.0	95.9
9	4	40500	221	93.6
10	2	17000	48.5	94.4
11	2	33900	71.1	94.5

*【0067】

【表9】

【表9】

実施例	水素圧 Kg/cm ²	重合活性 g/g-cat.h	MFR g/10min	H. I %
12	2	27300	86.5	92.0
13	2	35700	15.1	96.9
14	4	36100	48.5	96.2
15	0.5	21600	5.6	96.2
16	2	23000	41.5	92.7
17	4	24000	133	89.9

【0068】

【表10】

【表10】

比較例	水素圧 Kg/cm ²	重合活性 g/g-cat.h	MFR g/10min	H. I %
1	2	27300	249	90.6

【0069】

【表11】

実施例	T _c °C	T _m °C	ΔH J/g	M _w /M _n	mmmm %
1	118.6	164.5	106.5	7.5	96.1
2	118.4	164.3	113.0	7.8	96.1
3	117.7	164.4	105.2	6.3	95.8

【0070】

【表12】

21

22

【表12】

実施例	T _c ℃	T _m ℃	ΔH J/g	M _w /M _n	mmmm %
4	117.2	164.5	107.5	8.2	96.0
5	118.6	163.9	108.7	8.3	
6	118.0	163.7	104.1	8.9	95.7
7	117.9	163.4	109.3	7.8	95.6

【0071】

【表13】

【表13】

実施例	T _c ℃	T _m ℃	ΔH J/g	M _w /M _n	mmmm %
8	119.3	164.6	112.5	7.7	95.7
9	119.4	163.3	118.3	7.4	
10	118.1	163.1	107.0	6.9	95.0
11	117.7	163.4	107.2	7.9	95.2

【0072】

【表14】

【表14】

実施例	T _c ℃	T _m ℃	ΔH J/g	M _w /M _n	mmmm %
12	118.5	163.1	106.0	8.2	95.0
13	117.5	165.1	112.8	8.2	95.8
14	119.4	164.5	117.1	7.5	
15	118.6	164.1	99.1	6.0	
16	119.9	162.9	105.6	8.6	95.2
17	119.9	162.9	106.7	7.7	

【0073】

【表15】

【表15】

比較例	T _c °C	T _m °C	ΔH J/g	M _w /M _n	mmmm %
1	117.0	161.7	101.7	6.6	93.4

【0074】

【表16】

【表16】

実施例	成分 [C]
16	対称(ジイソプロピルアミノ) バメキシラン
17	対称(ジイソプロピルアミノ) バメキシラン

【0075】

【表17】

【表17】

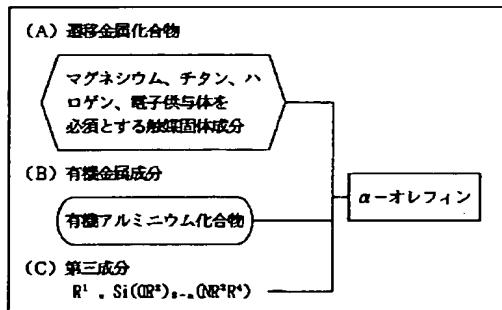
実施例	重合活性 kgPP/gcat	H I %	MFR g/10分
16	35.3	96.9	32
17	40.3	96.8	29

【0076】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の触媒成分の調製工程及び重合方法を示すフローチャートである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 山下 純

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社千葉研究所内

(72)発明者 佐藤 勝徳

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社千葉研究所内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第3部門第3区分
【発行日】平成14年3月27日(2002.3.27)

【公開番号】特開平8-3215
【公開日】平成8年1月9日(1996.1.9)

【年通号数】公開特許公報8-33
【出願番号】特願平7-96664

【国際特許分類第7版】

C08F 4/658 MFG
10/00

【F1】

C08F 4/658 MFG
10/00

【手続補正書】

【提出日】平成13年11月27日(2001.11.27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】成分[A]としてマグネシウム、チタン、ハロゲン元素、及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、成分[B]として有機アルミニウム化合物成分、及び成分[C]として一般式(I)

$R^{1-n}Si(OR^2)^{3-n}(NR^3R^4)$ (I)

(式中、R¹は炭素数1-24の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基を示し、R²は炭素数1-24の炭化水素基(但し、R¹が芳香族炭化水素基の場合は、R²はエチル基を除く)を示し、R³およびR⁴は炭素数1-24の炭化水素基を示し、nは0-2である。)で表わされる有機ケイ素化合物とからなる触媒の存在下に、 α -オレフィンを重合することを特徴とする α -オレフィンの重合方法。

【請求項2】該成分[C]の一般式(I)のnが1であることを特徴とする請求項1に記載の α -オレフィンの重合方法。

【請求項3】該 α -オレフィンの重合において、予備重合してから本重合を行うことを特徴とする請求項1~2

に記載の α -オレフィンの重合方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】

【課題解決のための手段】本発明は、成分[A]としてマグネシウム、チタン、ハロゲン元素、及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、成分[B]として有機アルミニウム化合物成分、及び成分[C]として一般式(I)

$R^{1-n}Si(OR^2)^{3-n}(NR^3R^4)$ (I)

(式中、R¹は炭素数1-24の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基を示し、R²は炭素数1-24の炭化水素基(但し、R¹が芳香族炭化水素基の場合は、R²はエチル基を除く)を示し、R³およびR⁴は炭素数1-24の炭化水素基を示し、nは0-2である。)で表わされる有機ケイ素化合物とからなる触媒の存在下に、 α -オレフィンを重合することを特徴とする α -オレフィンの重合方法を提供する。また、本発明は、該成分[C]の一般式(I)のnが1であることを特徴とする上記の α -オレフィンの重合方法に関する。また、本発明は、該 α -オレフィンの重合において、予備重合してから本重合を行うことを特徴とする上記の α -オレフィンの重合方法に関する。